

도시 폐기물로부터 알코올 생산(Ⅱ)*1

- 물리적, 화학적 전처리된 폐지의 효소가수분해 조건 검토 -

林富國*2 · 梁載卿*2 · 李鍾潤*2

The Production of Alcohol from Municipal Waste(Ⅱ)*1

- The Effects of Physical or Chemical Treatment
on the Enzymatic Hydrolysis of Waste Paper -

Bu-Kug Lim*2 · Jae-Kyung Yang*2 · Jong-Yoon Lee*2

ABSTRACT

The effects on the enzymatic hydrolysis of waste paper treated with physical or chemical treatment were investigated. To gain the higher saccharification rate, physical or chemical treatment are necessary in enzymatic conversion process of waste paper. The major deterrents to the effective utilization of waste paper for enzymatic conversion process are phenolic compounds, cellulose crystallinity and coating materials. In the enzymatic hydrolysis of waste paper, the deterrents through enzymatic conversion process can be eliminated by the physical or chemical treatment.

This study was performed to obtain the optimal condition for enzymatic conversion process of non-treated waste paper and to review effects on enzymatic conversion process of waste paper treated with physical or chemical methods.

In the aspect of saccharification rate, waste paper treated with 1.5% sodium hypochlorite was the most effective and in physical treatment methods, multi-stage treatment(autohydrolysis+refining treatment) was more effective than the other physical treatment.

Keywords : Enzymatic hydrolysis, waste paper

1. 서 론

현재 발생되고 있는 폐기물은 성장 및 유해성 정도를 기준으로 하여 일반 폐기물과 특정 폐기물로 분류하고 있으며, 이러한 폐기물은 대부분 소각 및 매립에 의해 처리

되고 있는 실정에 있다. 한편 일반폐기물중 폐지자원은 오염원이 아닌 재활용 자원으로써의 가치가 높기 때문에 현재 각국에서는 재활용 방안에 관한 연구가 다각도로 시도되고 있다. 특히 폐기물 중 lignocellulosic biomass 자원으로써는 폐목재류와 폐지류가 주종을 이루고 있고

*1 접수 1997년 2월 21일 Received February 21, 1997

*2 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea.

이 중 폐지류는 약 26%에 달하고 있다. 위와 같은 문제점 등을 고려해볼 때 폐지자원의 합리적인 이용방안으로서는 연료용 알코올을 생산하여 대체 에너지 원료로 이용하는 방안이 검토되고 있으며, 이러한 연구는 현재 미국 (Rosenblith, 1970), 일본(西澤, 1973) 등지에서 많은 연구가 시행되고 있다. 한편, 전세계적으로 도시 폐기물로부터 알코올을 생산하는 system으로는 미 해군 NATIC 자원연구소의 폐cellulose의 당화process가 시험 가동되고 있는 것으로 알려져 있다. (Spano, 1975)

도시 폐기물 중 폐지는 주로 탄수화물과 소량의 phenol성 화합물 및 무기물로 구성되어 있고(Tanahashi, 1985), 이러한 폐지는 제조과정 동안 섬유의 화학적 변화 및 기계적 파괴를 받게 된다. 목질계 자원으로부터 효소가수분해에 의해 glucose를 생산하고자 할때 효소반응성을 증가시키기 위해서는 반드시 전처리 과정이 필요하다(棚橋, 1985). 이러한 전처리 과정은 크게 화학적, 물리적, 미생물학적 처리법이 있으며, 본 연구에서는 전보(이, 1994)와 같이 화학적, 물리적 전처리 방법을 행하였다.

특히 Holtzapple(1991) 등은 도시 고형폐기물을 AFEX(ammonia fiber explosion)처리하여 효소가수분해하였을때 상당히 높은 당화율을 얻을 수 있었다고 보고하였고, Goldstein(1992) 등은 도시 고형폐기물을 산가수분해하여 얻어지는 연료용 알코올의 생산비가 사탕수수를 원료로하여 얻어지는 알코올의 생산비보다 낮다는 보고를 하였다. 한편 溫 등(1984)은 각종의 폐지와 pulp를 산가수분해한 결과, 폐지의 당화율이 화학펄프의 당화율보다는 낮지만, 기계펄프의 당화율보다는 높게 나타났다는 보고를 하여 폐지자원의 활용방안 가능성을 높게 하였다.

본 연구는 현재 도시 폐기물에 다량 함유된 폐지의 재자원화를 위하여 본 연구실에서 발생하는 오염되지 않은 폐지를 4가지 종류로 분류하고, 전보(이, 1994)에서와 같이 전처리를 행한 후 효소가수분해를 통하여 당생산 효율을 최대화하기 위한 조건을 구명하여 도시폐기물 중 폐지의 처리문제를 해소하는데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구실에서 배출되는 폐지를 전보(이, 1994)와 같이 전처리하여 효소가수분해의 원료로 사용하였다.

2.2 시료의 효소가수분해

사용 효소는 *Trichoderma reesi*의 배양액을 농축한 산업용 효소인 celluclast(Novo. Co.)를 사용하였으며, 사용 효소의 활성측정(Mandel, 1976)결과 carboxymethyl cellulose(Cx cellulase)의 경우 2.17Unit로 나타났으며, filter paper(C₁ cellulase)는 1.86Unit으로 나타났다. 한편 효소가수분해 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Condition of enzymatic hydrolysis.

Buffer	0.05M sodium-citrate buffer(pH4.8)
Reaction Temp.	50°C in shaking incubator
Reaction Time	24hr., 48hr., 72hr.
Saccharification Rate	DNS method

2.3 효소와 기질 첨가량에 따른 효소가수분해율의 변화 측정

2.3.1 효소 첨가량에 따른 효소가수분해

기질 첨가량을 4g으로 고정한 후 효소 첨가량을 각각 1ml, 3ml, 5ml로 변화시켜 48시간동안 2.2항의 조건으로 효소가수분해를 행하여 DNS법으로 가수분해율을 측정하였다.

2.3.2 기질 첨가량에 따른 효소가수분해

효소 첨가량을 3ml로 고정한 후 기질 첨가량을 각각 2g, 4g, 6g으로 변화시켜 48시간동안 2.2항의 조건으로 효소가수분해를 행하여 DNS법으로 가수분해율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 효소가수분해

Fig. 1은 각 시료를 시간별로 효소가수분해하여 얻은 당화율을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 전체적으로 가수분해시간이 증가함에 따라 약 4%의 당화율이 증가되고 있으며, 최대 당화율은 72시간의 효소가수분해시 얻어졌다. 각 시료간의 당화율은 전산용지의 경우가 40.4%로써 가장 높게 나타났고 골판지의 경우는 31.9%, 잡지의 경우는 30.5%로 나타났으며, 신문지의 경우가 23.6%로 가장 낮게 나타났다. 이것은 lignin함량이 18.5%로 가장 높은 신문지가 효소가수분해시 lignin이 저해인자로 작용하여 당화율이 가장 낮게 나타났다고 생각되며, 전산용지의 당화율이 가장 높게 나타난 것은 lignin함량이 3.9%로 가장 낮고 비교적 효소가수분해가

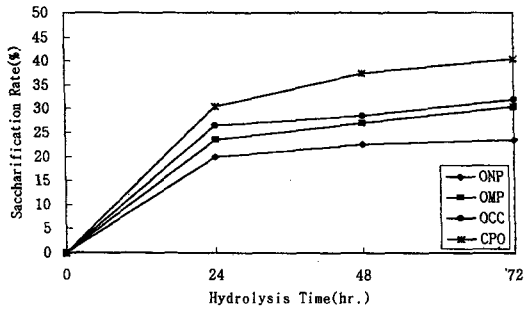


Fig 1. Enzymatic hydrolysis of non-treated waste paper

Notes: ONP : Old newspaper,
 OMG : Old magazine,
 OCC : Old corrugated container,
 CPO : Computer print out.

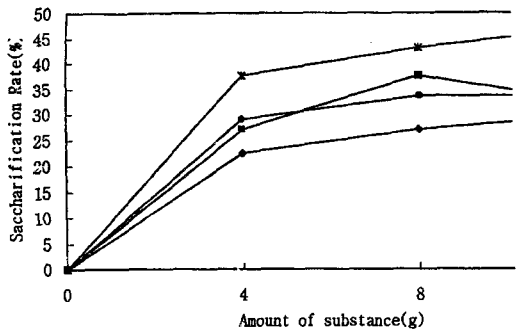


Fig 3. Effect of substance amount in enzymatic hydrolysis of waste paper (48hr.)

Notes: ONP : Old newspaper,
 OMG : Old magazine,
 OCC : Old corrugated container,
 CPO : Computer print out.

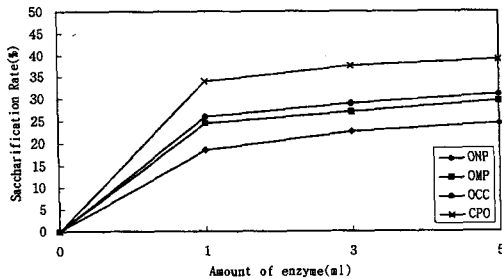


Fig 2. Effect of enzyme amount in enzymatic hydrolysis of waste paper (48hr.)

Notes: ONP : Old newspaper,
 OMG : Old magazine,
 OCC : Old corrugated container,
 CPO : Computer print out.

용이한 활엽수재 섬유로 구성되어있기 때문에 생각된다. 전보(이, 1994)의 결과에서와 같이 전산용지의 탄수화물 함량이 다른 시료에 비해 높은 것도 전산용지의 당화율이 높은 하나의 요인으로 생각된다. 또한 초기의 당화율은 급격히 상승하지만 24시간을 지나서부터는 당화율 상승이 매우 완만해짐을 알 수 있었다. 이와같이 24시간을 지나서부터 당화율이 저하되는 것은 효소가수분해가 진행됨에 따라 기질의 저항성이 증대하기 때문으로 생각되며, 이 기질의 저항성은 효소가수분해가 진행되는 동안 기질의 결정영역과 중합도의 변화에 기인한다는 보고가 있다(Ramos, 1993).

3.2 효소와 기질 첨가량에 따른 효소가수분해율의 변화 측정

3.2.1 효소 첨가량에 따른 효소가수분해

Fig. 2는 효소 첨가량이 효소가수분해에 미치는 영향을 파악하기 위해서 기질 첨가량을 4g으로 고정하고 효소 첨가량을 변화시켜 효소가수분해한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2의 결과에서 효소 첨가량이 1ml일때 신문지의 경우 당화율이 18.8%로 나타났고, 효소 첨가량이 3ml인 경우에는 22.3%로 나타나 약 4% 가량의 당화율이 증가됨을 알 수 있었다. 또한 효소 첨가량이 5ml인 경우 신문지의 당화율은 24.3%로 3ml의 효소용액 첨가시 보다 약 2%의 당화율이 증가하였다. 이러한 경향은 모든 시료의 효소가수분해 결과에서 거의 유사하게 나타났으며, 이러한 결과로 보아 효소 첨가량이 많아질수록 기질과의 효소 반응성이 증대하여 당화율이 증가하는 것으로 생각된다.

그러나 효소에 첨가되어 있는 당함량이 기질의 전건함량에 대해 약 1.9%(16.28mg/ml)에 해당하는 것을 고려할 때, 효소 첨가량이 5ml의 경우 3ml의 효소 첨가시 보다 약 2%의 당화율이 상승된 것은 기질과의 효소반응성이 증대하기 때문이라기 보다 효소 중에 함유되어 있는 당함량이 당화율 정량에 영향을 미친다고 생각되어 적정 효소농도 이상에서는 당화율의 증가를 기대할 수 없다고 생각되며, 이 결과 기질 4g에 대한 효소 첨가량은 glucose 생산량을 기준으로 생각한다면 1ml일때가 가장 경제적인 것으로 생각된다.

3.2.2 기질 첨가량에 따른 효소가수분해

Fig. 3은 기질 첨가량에 의한 효소가수분해의 영향을 알아보기 위해 효소 첨가량을 3ml로 고정하고 기질 첨가량을 변화시켜 효소가수분해한 결과를 나타낸 것이다.

효소 첨가량을 3ml로 고정하고 시료의 첨가량을 4g, 8g, 12g으로 변화시켜 가수분해 한 결과 신문지와 전산용지의 경우 기질 첨가량이 증대함에 따라 당화율이 다소 증가하는 경향을 보였다. 골판지와 잡지의 경우 기질 첨가량이 4g에서 8g으로 증가할때 당화율은 약 5%가량 상승하였지만, 기질 첨가량이 8g일 때와 12g일 때를 비교하여 보면 당화율의 상승이 거의 보이지 않고 있다. 이러한 이유는 기질 첨가량이 일정량을 초과할 경우 교반 효율이 떨어져 효소활성에 저해인자로 작용하여 효소반응성이 오히려 감소하는 경향을 보인다는 보고가 있으며, (志水, 1991) 기질 첨가량이 많아지면서 효소의 실질적인 농도가 저하되기 때문에 위와 같은 결과를 초래하였다고 생각된다.

3.3 전처리된 폐지의 효소가수분해

3.3.1 화학적 전처리된 폐지의 효소가수분해

Table 2는 1.5% 수산화나트륨과 1.5% 차아염소산나트륨으로 1시간 동안 50℃에서 전처리한 시료를 효소가수분해하여 얻어진 결과를 나타낸 것이다.

1.5% 수산화나트륨전처리시 신문지의 경우 26.4%의 당화율을 나타냈으며, 전산용지가 49.4%로서 가장 높게 나타났다. 이 결과 1.5% 수산화나트륨으로 전처리한 시

Table 2. The saccharification rate of waste paper treated with chemicals treatment for 1.0hr. (Temp. 50℃).

Material No.	1.5% NaOH	1.5% NaClO
ONP	26.4	40.5
OCC	40.1	52.2
CPO	49.4	60.6
OMP	30.8	42.4

료의 경우 무처리 시료의 당화율보다 신문지는 3.1%, 골판지는 11.4%, 전산용지는 12.1%, 잡지는 3.8%의 당화율이 상승되었다. 한편 신문지와 잡지의 당화율 상승폭이 골판지와 전산용지의 당화율 상승폭에 비해 아주 낮게 나타났다.

이것은 신문지의 경우 수산화나트륨의 전처리로써는 탈 lignin효율이 떨어지기 때문에 효소가수분해시 저해인자로 작용하는 lignin의 함량이 다소 높기 때문으로 생각되며, 잡지의 경우 활엽수재 섬유로 구성되어 있음에도 불구하고 당화율이 낮게 나타나는 이유는 잡지 제조과정 동안 코팅에 따른 다량의 무기물이 함유되므로 이것이 효소가수분해의 반응성을 저해하는 요인이 되기 때문으로 생각된다. 한편 1.5% 차아염소산나트륨전처리의 경우 신문지의 당화율이 40.5%로 나타났고, 전산용지의 당화율이 각 시료중 가장 높은 60.6%의 당화율을 보였다. 1.5% 수산화나트륨 전처리와 비교하여 볼 때 차아염소산나트륨 전처리 시료의 당화율이 약 11~15% 가량 높게 나타났다. 이것은 1.5% 차아염소산나트륨의 전처리로 탈 lignin이 향상되었기 때문으로 생각된다. 본 결과로 미루어 볼 때 탈 lignin이 촉진됨에 따라 당화율이 증가된다는 것을 알 수 있었으며, 효소가수분해시 섬유의 팽윤보다는 잔존하는 lignin함량에 의해 당화율이 좌우된다고 생각된다.

Table 3. The saccharification rate of waste paper treated with washing after chemicals treatment for 1.0hr(Temp. 50℃).

Material No.	Chemicals treatment	
	1.5% NaOH	1.5% NaClO
ONP	31.5	41.1
OCC	46.4	52.8
CPO	56.6	61.7
OMP	36.0	45.5

Table 4. The saccharification rate of waste paper treated with physical treatment.

Material No.	Physicals Treatment		
	Autohydrolysis	Refining	Autohydrolysis + Refining
ONP	23.5	24.8	28.3
OCC	34.4	35.1	39.4
CPO	42.1	45.6	47.1
OMP	29.0	31.4	36.3

Table 5. The saccharification rate of waste paper treated with washing after physical treatment.

Material No.	Physicals Treatment		
	Autohydrolysis	Refining	Autohydrolysis + Refining
ONP	22.9	24.5	28.7
OCC	36.0	41.0	44.0
CPO	39.7	50.5	55.2
OMP	30.2	39.7	42.7

3.3.2 화학적 전처리 및 세척처리된 폐지의 효소가수분해

Table 3은 화학적 전처리 후 세척처리를 행한 시료를 효소가수분해하여 얻어진 결과를 나타낸 것이다. 신문지의 경우 1.5% 수산화나트륨처리 후 세척처리를 행하여 31.5%의 당화율을 얻었고, 1.5% 차아염소산나트륨처리 후 세척처리를 행한 시료의 당화율은 41.4%로 나타나 약 10% 정도의 당화율이 증가되었다. 이러한 경향은 골판지, 전산용지, 잡지의 경우도 유사한 결과를 나타내었다.

3.3.3 물리적 전처리된 폐지의 효소가수분해

Table 4는 물리적 전처리를 행한 시료를 효소가수분해하여 얻어진 결과를 나타내었다.

Table 4에서 신문지의 경우 refining처리한 시료의 당화율이 24.8%로서 autohydrolysis처리한 시료의 당화율보다 다소 높게 나타났으며, 이러한 경향은 골판지, 전산용지, 그리고 잡지에서도 마찬가지였다.

한편 autohydrolysis처리 및 세척처리의 복합 전처리 과정을 거친 시료의 당화율은 신문지의 경우 28.3%로 나타났고, 골판지 39.4%, 전산용지 47.1%, 잡지 36.3%로 나타나 물리적 전처리만을 행한 시료중 전산용지의 당화율이 가장 높게 얻어졌다. 위의 결과에서 autohydrolysis처리한 시료의 당화율이 가장 낮게 나타났고, refining처리한 시료의 당화율이 autohydrolysis처리한 시료의 당화율보다 다소 높게 나타난 것은 refining처리에 의해 섬유 표면적이 증가되어 효소반응성이 증가되었기 때문으로 생각된다. 한편 전체적으로 볼때 autohydrolysis 및 refining처리의 복합 전처리 시료의 당화율이 가장 높은 경향을 보이고 있으므로 물리적 전처리 시료의 효소가수분해시는 autohydrolysis처리 및 refining처리를 병행한 시료가 가장 효과적인 것으로 생각된다.

3.3.4 물리적 전처리 및 세척처리된 폐지의 효소가수분해

Table 5는 물리적 전처리를 행한 후 세척처리를 행하

여 조제된 시료를 효소가수분해하여 얻은 결과를 나타낸 것이며, 본 실험에서는 물리적 전처리 후 세척처리를 행하여 시료 중의 회분이 제거됨에 따라 효소 반응성 및 당화율이 어떠한 변화를 보이는가를 검토하기 위해서 행하였다.

위의 결과에서 신문지의 경우 autohydrolysis처리 및 refining처리의 복합처리를 행한 후 세척처리한 시료의 효소가수분해에서 28.7%의 당화율이 얻어졌고, refining처리한 후 세척처리한 시료의 당화율은 24.5%, autohydrolysis처리한 후 세척처리한 시료의 당화율은 22.9%로 나타나 Table 4의 당화율 상승 경향과 유사하게 나타났다. 이러한 경향은 모든 시료에서 거의 유사하게 나타나고 있으며, 각 시료의 autohydrolysis처리 및 refining처리를 병행한 경우의 당화율이 물리적 전처리중 가장 높게 얻어졌다.

4. 결 론

최근 들어 도시폐기물의 처리문제가 심각한 문제로 대두되고 있고, 도시폐기물 중 약 26%에 해당하는 폐지자원이 오염원이 아닌 하나의 재활용 가능한 자원으로 인식됨에 따라 전세계적으로 폐지의 재자원화에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있는 실정에 있다.

본 연구는 도시 폐기물중 폐지자원의 효과적인 재활용 방안으로써 전보(이, 1994)에서 행해진 전처리 후 효소가수분해를 행하여 폐지자원의 최적 효소가수분해 조건을 규명하는데 그 목적이 있다.

본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

효소와 기질 첨가량에 따른 당화율의 변화는 효소 첨가량이 증가할수록 당화율은 상승하였지만, 최적 첨가량은 효소농도가 3%인 경우로 나타났다. 한편 기질 첨가량이 증가함에 따라 당화율은 상승하는 경향을 보이지만, 일정량 이상의 기질 첨가시에는 오히려 당화율이 감소하는 경향을 보였다.

Autohydrolysis처리 및 refining처리의 복합처리가

물리적전처리 중 가장 높은 당화율을 보였으며, 무기물을 감소시키는 세척처리로 당화율이 상승함을 알 수 있었다. 화학적 전처리 중 1.5% 차아염소산나트륨전처리가 가장 효과적이었으며, 이 전처리로써 본 연구 중 가장 높은 당화율을 얻을 수 있었다.

본 연구결과 lignin 함량이 높은 신문지의 경우는 화학적전처리가 당화율 상승에 효과적이라고 생각되며, lignin 함량이 적은 전산용지의 경우 비교적 처리가 용이한 물리적 전처리가 효과적이라고 생각된다.

참 고 문 헌

- Holtzapple, M. T., and J. E. Lundeen. 1991. Ammonia Fiber Explosion Pretreatment of Municipal Solid Waste. Abstr Pap. Am. Chem. Soc., 202 Meet, Pt.1.
- Irving, S. G., and J. M. Easter. 1992. An improved process for converting cellulose to ethanol. *Tappi* 8 : 135
- Mandels, M., R. Andreotti, and C. Roche. 1976. Measurement of saccharifying cellulose. *Biotech. & Bioeng.* Symp. 6 : 21
- Ramos, L. P., C. Breuil, and J. N. Saddler. 1993. The use of enzyme recycling and the influence of sugar accumulation on cellulose hydrolysis by *Trichoderma cellulase*. *Enzyme Microb. Tech.* 15(1) : 19~25
- Rosenbluth, R.F. and C. R. Wilke. 1970. Comprehensive studies of solid waste management-enzymatic hydrolysis of cellulose. SERL Report, 70
- Spano, L. A., J. Medeiros, and M. Mandels. 1975. An article about the cellulase program at U.S. Army Natic Development Center.
- Tanahashi, M., T. Higuchi, and H. Kobayshi. 1985. Characterization and nutritional improvement of steam-exploded wood as ruminant feed. *Cellulose Chem. Tech.* 19 : 687~696
- 棚橋光彦. 1985. 爆碎法と將來の展望. 紙パ技協誌 39(1) : 118~127
- 西澤一俊. 1973. 資源再生利用技術システム研究開發調査報告書. 日本産業技術振興協會. 資料編. 東京
- 온두현, 전병관, 유길상. 1984. 紙, pulp工場の廢纖維素의 資源化에 關한 研究(I). 목재공학 16(2) : 15
- 임부국, 양재경, 장준복, 이종윤. 1994. 도시폐기물로부터 알콜생산(I). 목재공학 22(4) : 7~12
- 志水一允 外. 1991. 木質バイオマスの利用技術. 日本木材學會編. 東京 : 114~117